ÜBER DIE EINWIRKUNG

DER

HYDRAZINE

AUF

DIBROMBRENZTRAUBENSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

OSCAR NASTVOGEL

AUS

WÜRZBURG.

WÜRZBURG

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1887.

MEINER

LIEBEN MUTTER

IN EHRFURCHT UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. E. Fischer unternommen und im hiesigen Universitätslaboratorium durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer gestatte ich mir, für das entgegengebrachte Interesse und die liebenswürdige Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

Die Eigenschaft der Hydrazine, sich mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren unter Wasseraustritt zu condensiren, ist, wie E. Fischer und Andere in zahlreichen Mittheilungen gezeigt, eine allgemeine und eine grosse Anzahl neuer interessanter Synthesen basirt auf dieser Reaction. Dem Versuch, halogensubstituirte Aldehyde, Ketone oder Ketonsäuren mit Hydrazinen zu condensiren, begegnen wir in der Litteratur nur selten[1]). Reissenegger untersuchte das Verhalten des Chlorals und beobachtete bei der Condensation eine Abspaltung von Salzsäure. Hess condensirte Phenylhydrazin mit Bromacetophenon, wobei ebenfalls das Brom eliminirt wurde. Mir ward nun die Aufgabe, das Verhalten der Dibrombrenztraubensäure nach dieser Richtung hin aufzuklären und meine Untersuchungen ergaben in mancher Hinsicht nicht uninteressante Resultate.

Es lag die Vermuthung sehr nahe, dass unter geeigneten Bedingungen die substituirte Stelle ebenfalls an der Reaction Theil nehme und man so zu osazonartigen[2]) Körpern gelangen könnte. Die Versuche wurden mit

---

[1]) H. Reissenegger Ber. XVI 664. — O. Hess Inaug.-Diss.

[2]) E. Fischer u. J. Tafel Ber. XX 1089. — E. Fischer 821.

verschiedenen primären Hydrazinen der Benzolreihe ausgeführt und es zeigte sich, dass der Ketonsauerstoff sowie die beiden Bromatome der Dibrombrenztraubensäure äusserst leicht durch je einen Hydrazinrest unter Austritt von Wasser und Bromwasserstoff vertreten werden.

Die Umsetzung kann folgendermassen formulirt werden:

$$\begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + 2\,H_2N{-}NHR = \begin{array}{l} CH{=}N_2HR. \\ | \\ C{=}N_2HR \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O + 2HBr.$$

Die Reaction verläuft in glatter Weise; mag man nun mit freien Hydrazin oder mit seinen Salzen operiren, mag man den Versuch in wässeriger alkoholischer oder ätherischer Lösung bei höherer oder niederer Temperatur ausführen, die Bromatome werden stets eliminirt. Einigermassen jedoch anders verhalten sich die Naphtyl-Hydrazine. Diese vertreten zwar auch die Bromatome, der zweite Hydrazinrest zeigt aber die Neigung, nicht an die Stelle des Ketonsauerstoffs, sondern in die Carboxylgruppe zu treten; dieses eigenthümliche Verhalten ist besonders bei dem β-Naphtylhydrazin beobachtet worden.

Die Produkte, welche ich bei Anwendung des Phenyl- und p-Tolylhydrazins und grösstentheils beim α-Naphtylhydrazin erhalten habe, sind gelb bis roth gefärbte Farbstoffe; dieselben sind in Wasser nahezu unlöslich, sehr beständig, geben schön krystallisirende ebenfalls gelb gefärbte Alkalisalze und reagiren ziemlich leicht auf Reductionsmittel.

Was die Verbindung anbetrifft, die das β-Naphtylhydrazin vorzüglich liefert, so wird in Späterem gezeigt, dass dieselbe als Hydrazid aufzufassen ist, in ihren son-

stigen Eigenschaften aber ganz den erstgenannten Produkten gleicht.

Andere den Hydrazinen nahestehende Amidokörper sind jedoch nicht befähigt wie jene zu reagiren, d. h. das Brom aus der α-Ketonsäure so leicht zu verdrängen. E. Fischer[1]) zeigte, dass das Halogen gegen Harnstoff bedeutend widerstandsfähiger ist, als gegen jene. In gleicher Weise habe ich gefunden, dass sowohl Hydroxylamin als o-Diamine sich nicht wie die Hydrazine verhalten.

Andererseits scheint aber auch die leichte Ersetzbarkeit des Halogens nur der α-Ketonsäure eigen zu sein; denn ich habe Hydrazin auf Dibromlävulinsäure einwirken lassen und es zeigte sich, dass das entstehende Produkt noch Brom enthält.

Bevor ich nun zur ausführlichen Beschreibung der einzelnen Verbindungen übergehe, sei noch bemerkt, dass die Dibrombrenztraubensäure, die ich zu meinen Arbeiten verwandt, im Allgemeinen nach der von Böttinger[2]) angegebenen Methode hergestellt und zur vollständigen Reinigung aus Benzol umkrystallisirt wurde. Eine Probe für die Abwesenheit von Tribrombrenztraubensäure fand ich später in der Reaction mit Phenylhydrazin selbst. Bringt man jene in wässeriger Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin zusammen und erwärmt gelinde, so tritt rasche Zersetzung ein, wobei sich die Flüssigkeit dunkel färbt.

---

[1]) Ann. 239. 186.
[2]) Ber. XIV. 1236.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibrombrenztraubensäure.

Da anzunehmen war, dass die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibrombrenztraubensäure unter gewöhnlichen Bedingungen analog der bei der nicht substituirten Säure beobachteten stattfinden würde, wurde die Reaction anfangs mit gleichen Molekülen ausgeführt. Zu einer essigsauren Lösung des Hydrazins wurde die wässerige Lösung der Dibrombrenztraubensäure unter Umschütteln zugegeben. Die Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit und scheidet auf dem Wasserbade erwärmt nach einigen Minuten reichliche Mengen des rothgelb gefärbten Condensationsproduktes aus. Dieses wurde von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung scheidet sich aus der dunkelrothen Lösung beim Erkalten in gelben kurzen Nadeln ab. Eine qualitative Untersuchung des Körpers ergab die Abwesenheit von Brom. Eine jetzt schon vorgenommene Elementaranalyse des einmal umkrystallisirten Körpers gab schon so naheliegende Zahlen, dass kaum mehr zu zweifeln war, dass man es hier mit einem Produkte zu thun habe, in dem zwei Phenylhydrazingruppen vertreten waren und aus dem das Brom als Bromwasserstoff abgespalten war:

0,1852 gr Substanz gaben
0,4357 gr CO_2 und 0,0908 gr H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_4$	Gefunden
C	63,8	64,1%
H	4,96	5,4 „

Es zeigte sich durch weitere Untersuchungen, wie schon oben angedeutet, dass sowohl in alkoholischer als in wässeriger Lösung mit dem freien Hydrazin oder dem salzsauren Salz bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen regelmässig diese Verbindung entsteht und unter keiner der eingehaltenen Bedingungen das bromhaltige Produkt. Ein Zusatz von essigsaurem Natron ist nicht vortheilhaft. Man verfährt desshalb am Besten auf folgende Weise:

2 Mol. salzsaures Phenylhydrazin werden in Wasser gelöst und hiezu eine wässerige Lösung von 1 Mol. Dibrombrenztraubensäure unter Kühlen gegeben. Das rothgelbgefärbte Produkt beginnt sofort auszufallen. Nach mehrstündigem Stehenlassen ist die Condensation eine vollständige und die Ausbeute kann nahezu quantitativ genannt werden. Es wird nun filtrirt, gut mit Wasser ausgewaschen, abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren und Trocknen bei 110° wurde eine Elementaranalyse des Körpers vorgenommen.

Dieselbe ergab folgende Zahlen:

0,1860 gr Substanz gaben
0,4353 gr CO_2 und 0,0881 gr H_2O.
0,1872 gr Substanz gaben
34,8 cc Stickstoff bei 28° C und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_4$	Gefunden
C	63,83	63,82%
H	4,96	5,2 „
N	19,9	20,09 „

Dem Körper kann kaum eine andere Strukturformel gegeben werden:

$$\begin{array}{l} CHN_2HC_6H_5 \\ | \\ CN_2HC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$

ist also als Di—phenylhydrazin—glyoxalcarbonsäure aufzufassen, leitet sich von der noch unbekannten Glyoxalcarbonsäure

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array}$$

ab und steht zwischen dem Glyoxaldiphenylhydrazin und dem Tatrazin.

Er schmilzt zwischen 201 und 203° unter lebhafter Gasentwicklung (Kohlensäureabspaltung) zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. In heissem Wasser ist er sehr wenig mit schwachgelber Farbe, in heissem Alkohol dagegen mit rothgelber Farbe ziemlich leicht löslich, in Aether und Chloroform ist die Löslichkeit der Verbindung eine geringere, in Aceton dagegen löst sie sich äusserst leicht. Auch in heissem Benzol oder Eisessig ist sie sehr leicht löslich, doch scheint sie von letzterem bei anhaltendem Kochen angegriffen zu werden. Sie färbt ähnlich dem Tatrazin die Seiden- und Wollenfaser schön gelb.

Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich aus der heissen rothgelben Lösung in prachtvoll goldgelben Blättchen ab. Eine Bestimmung des bei 107° getrockneten Salzes ergab:

0,2610 gr des Salzes gaben
0,0578 gr Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N_4Na + H_2O$	Gefunden
Na	7,14	7,18%

Das Resultat einer Wasserbestimmung des Salzes war folgendes:

Dasselbe verliert bei 135° bis zur constanten Wägung erhitzt 5,3% Wasser, berechnet sind 5,5%.

Das Kaliumsalz ist ebenfalls in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus heissem in feinen ebenfalls gelben gebogenen Nädelchen.

Das Ammoniumsalz verhält sich ganz ähnlich wie das Kaliumsalz. Die Löslichkeit der 3 Alkalisalze in Wasser wird bei Ueberschuss von Alkali noch bedeutend geringer.

In rauchender Salzsäure löst sich die Verbindung auch beim Kochen kaum leichter als im Wasser. Von concentrirter Salpetersäure wird sie beim gelinden Erwärmen unter lebhafter Reaction verändert. In konzentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelrother Farbe und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden.

Die Hydrazincondensationsprodukte werden, wie E. Fischer und J. Tafel[1]) an zahlreichen Beispielen gezeigt, zu Amidokörpern reduzirt und es ist zu erwarten, dass auch dieses Produkt durch Reduction unter geeigneten Bedingungen in eine Amidosäure etwa Serin übergeführt werden kann; ich muss jedoch gestehen, dass meine Versuche in dieser Richtung so gut wie erfolglos waren.

Salzsaure Lösung von Zinnchlorür wirkt äusserst langsam auf die Substanz ein wegen ihrer geringen Löslichkeit. Die rothgelbe Lösung in Natronlauge wird beim Erwärmen mit Zinkstaub sehr rasch entfärbt, wobei die

---

[1]) Ber. XIX. 1920. 1924. 2414.

Flüssigkeit den Geruch nach Ammoniak annimmt. Es wurde auch mit anderen Reductionsmitteln versucht, ein fassbares Reductionsprodukt zu erhalten. Zinkstaub in alkoholischer Lösung und Natriumamalgam in alkoholischer Lösung mit Eisessig wurden verwandt und in ersterem Falle im Vacuum bei Anwendung einer Temperatur von 40° operirt. Mit Zinn und Salzsäure geht zwar die Reduction sehr glatt von statten, jedoch ist es auch so nicht gelungen, ein bestimmbares Reductionsprodukt auszuscheiden. Verschiedene Male wurden geringe Mengen eines nahezu farblosen Körpers erhalten, der jedoch, abfiltrirt, sich sofort dunkel färbte, feucht wurde und verharzte. Derselbe war in Alkohol löslich und in Aether unlöslich. Leider konnte er nicht krystallisirt erhalten werden; jedoch wurde bei jedem Reductionsversuche die Abspaltung von Ammoniak und Anilin constatirt.

Einwirkung von p-Tolylhydrazin auf Dibrombrenztraubensäure.

Ein Theil salzsaures p-Tolylhydrazin wurde in Wasser gelöst und eine wässerige Lösung von 1 Theil Dibrombrenztraubensäure unter Umschütteln und Kühlen zugegeben. Das orangerothe Condensationsprodukt beginnt sofort auszufallen. Man lässt einige Zeit stehen, filtrirt ab, wäscht mit Wasser gut aus und trocknet.

Nachdem dasselbe verschiedene Male aus Benzol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet war, wurde der Schmelzpunkt bestimmt. Die Substanz sintert bei 186° zusammen und schmilzt vollständig bei 188° unter Gasentwicklung.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1169 gr Substanz gaben
0,2815 gr CO_2 und 0,0607 gr H_2O.
0,1432 gr Substanz gaben
23,1 ccm Stickstoff bei 17,5° C und 750,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_4O_2$	Gefunden
C	65,8	65,67%
H	5,8	5,79 „
N	18,1	18,4 „

Die Substanz verhält sich im Allgemeinen wie das Phenylhydrazinprodukt. In Wasser ist sie so gut wie unlöslich, in Alkohol, Aceton, heissem Eisessig und Benzol ist sie leicht löslich, auch in Chloroform und Aether löst sie sich. Aus Benzol umkrystallisirt bildet sie schöne goldgelbe Nädelchen.

Das Natriumsalz ist leichter in Wasser löslich, als das des Phenylhydrazinproduktes. Aus der abgekühlten rothgelben Lösung fällt es mit gelber Farbe in körnig krystallinischer Form aus.

Das Kalisalz ist dem Natriumsalz sehr ähnlich.

Das Ammoniumsalz fällt in gelben feinen gebogenen Nädelchen, die unter dem Mikroskop betrachtet sternförmig vereinigt sind.

In kalter rauchender Salzsäure wird die Substanz nur wenig gelöst, auch in der Hitze wird sie nicht besonders angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit dunkelrother Farbe. Von concentrirter Salpetersäure wird sie zersetzt. Reductionsmittel wirken ziemlich leicht darauf ein. In allen ihren Lösungen färbt die Verbindung ebenfalls intensiv gelb.

Einwirkung von α-Naphtylhydrazin auf Dibrombrenztraubensäure.

2 Mol. salzsaures α-Naphtylhydrazin wurden unter Zugabe von Alkohol in Wasser gelöst. Der Alkohol hatte den Zweck, entstehende Verunreinigungen grossentheils in Lösung zu halten. Hierzu wurde eine wässerige Lösung von Dibrombrenztraubensäure gegeben und nachdem man einige Zeit unter Umschütteln gekühlt, solange stehen gelassen, bis das Filtrat einer Probe sich nach einiger Zeit nicht mehr trübt. Das dunkelroth gefärbte Condensationsprodukt wird nun nach Abfiltriren und öfterem Auswaschen mit sehr verdünntem Alkohol getrocknet und verschiedene Male aus Benzol umkrystallisirt. So gereinigt besitzt es eine kirschrothe Farbe und schmilzt bei 196° unter Gasentwicklung.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1423 gr Substanz gaben
0,3754 gr CO_2 und 0,0634 gr H_2O.
0,1119 gr Substanz gaben
14,8 cc Stickstoff bei 19° C. und 742 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{18}N_4O_2$	Gefunden
C	72,25	71,94%
H	4,7	4,9 „
N	14,6	14,8 „

Die Verbindung verhält sich den beiden oben beschriebenen Produkten ganz analog und färbt auch wie diese in ihren Lösungen gelb.

Einwirkung von β-Naphtylhydrazin auf Dibrombrenztraubensäure.

Eigenthümlicherweise macht hier die bis jetzt giltige Regel, wie schon in der Einleitung bemerkt, eine Ausnahme.

2 Mol. salzsaures β-Naphtylhydrazin wurden unter Zusatz von Alkohol gelöst und hiezu unter beständigem Schütteln und Kühlen 1 Mol. Dibrombrenztraubensäure in wässriger Lösung gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich sofort intensiv roth und nach kurzer Zeit beginnt das rothgefärbte Condensationsprodukt auszufallen. Man lässt mehrere Stunden stehen, filtrirt ab, wäscht öfter mit verdünntem Alkohol nach und trocknet.

Dieses Produkt ist nun in Alkalien vollständig unlöslich. Dasselbe wurde verschiedene Male aus reinem Aceton umkrystallisirt, aus dem es sich in gelben Nädelchen abscheidet. Die Krystalle enthalten Aceton, das jedoch bei 100° weggeht, wobei der Körper eine orangerothe Farbe annimmt.

Der so gereinigte und getrocknete Körper sintert bei 219° zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 222°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1261 gr Substanz gaben
0,3360 gr CO_2 und 0,0505 gr H_2O.

II. 0,1081 gr Substanz gaben
0,2869 gr CO_2 und 0,0452 gr H_2O.

III. 0,1098 gr Substanz gaben
14 cc Stickstoff bei 18° C und 739,5 mm Druck.

	Berechnet für die emp. Formel $C_{23}H_{18}N_4O_2$	Gefunden I.	II.
C	72,25	72,6	72,38%
H	4,7	4,45	4,64 „
N	14,6	14,3%	

Der Körper hat sonach dieselbe empirische Zusammensetzung, wie das α-Produkt $C_{23}H_{18}N_4O_2$. Da aber die Strukturformel:

$$\begin{array}{l} CHN_2HC_{10}H_7 \\ | \\ CN_2HC_{10}H_7 \\ | \\ COOH \end{array}$$

wegen seiner Unfähigkeit, Salze zu bilden, nicht auf ihn anwendbar ist, so wird kaum ein anderer Fall anzunehmen sein, als dass der Hydrazinrest in die Carboxylgruppe eingetreten ist und der Körper etwa ein Hydrazid von folgender Zusammensetzung darstellt:

$$\begin{array}{l} CHN_2HC_{10}H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ COHN_2HC_{10}H_7. \end{array}$$

In Wasser ist derselbe unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform dagegen ziemlich löslich. In heissem Eisessig und Aceton ist er sehr leicht löslich. Von heisser rauchender Salzsäure wird er kaum gelöst, mit Salpetersäure erwärmt, zersetzt er sich. Konzentrirte Schwefelsäure löst ihn zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Er verhält sich also im Allgemeinen ebenso, wie die vorher besprochenen Produkte, nur seine Unlöslichkeit in Alkalien unterscheidet ihn wesentlich von ihnen.

Um seine Hydrazidnatur nachzuweisen wurde er mit alkoholischem Kali gekocht: während nun die übrigen Condensationsprodukte mit alkoholischem Kali das entsprechende Kalisalz bilden, tritt hier sofort lebhafte Reaction ein, die Substanz verschwindet und die Flüssigkeit färbt sich tiefroth. Es ist hiebei ein auffallender Geruch nach Naphtalin bemerkbar. Diese leichte Spaltbarkeit kann wohl als Characteristikum für seine Hydrazidnatur aufgefasst werden.

Es wurde nun versucht, das α-Naphtylhydrazin ebenso in Reaction treten zu lassen und gefunden, dass die Gegenwart von Alkohol die Neigung zur Bildung des normalen Produkts bei den beiden Naphtylhydrazinen bedeutend abschwächt. Operirt man z. B. mit alkoholischer Lösung des salzsauren α-Naphtylhydrazins und der Dibrombrenztraubensäure, erwärmt dieselben zusammen längere Zeit am Wasserbade, so tritt Reaction ein, die sich durch Bräunen der Flüssigkeit bemerkbar macht. Fällt man nun mit Wasser, so beginnt das Condensationsprodukt sich auszuscheiden, von dem nun aber nur ein Theil in Alkalien löslich ist. Diesen Theil durch Alkalien dem Produkt zu entziehen und den unlöslichen Theil vollständig zu isoliren, gelang aus dem Grunde nicht, weil die Alkalisalze der Säure sehr schwer in Wasser löslich sind und ein anhaltendes Erhitzen mit Alkalien dem Hydrazid schadet. Das Umgekehrte war bei dem β-Naphtylhydrazin zu beobachten. Die Reaction wurde nur in wässeriger Lösung ohne Zusatz von Alkohol ausgeführt und es zeigte sich, dass ein geringer Theil des sich bildenden Produkts in Alkali löslich ist und aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt werden kann. Die Bildung des Hydrazids ist jedoch so überwiegend, dass man durch öfteres Umkrystallisiren aus Aceton oder

wenn man von Vorneherein die Reaction unter Zusatz von Alkohol ausführt, das Hydrazid scharf abscheiden kann.

Man möchte nach diesem fast glauben, dass die beiden Naphtalinkerne sich gegenseitig hindern, die benachbarten Stellungen einzunehmen, und dass diese Erscheinung bei dem β-Naphtylhydrazin in Folge der örtlichen Verschiebung der Naphtalinkerne noch deutlicher zu Tage tritt.

Es ist nun constatirt, dass alle Hydrazine wenigstens darin übereinstimmen, das Brom aus der Dibrombrenztraubensäure zu verdrängen und liegt nahe, wie schon in der Einleitung bemerkt, zu untersuchen, ob einerseits diese Reaction mit der Dibrombrenztraubensäure auch für andere Körper wie Harnstoff, Hydroxylamin, Orthodiamine Giltigkeit hat und ob andererseits die bei einer gebromten α-Ketonsäure gefundene Eigenschaft auch bei anderen gebromten Ketonsäuren getroffen wird.

Wie schon oben erwähnt, habe ich mich darauf beschränkt, das Verhalten des Hydroxylamins und des o-Toluylendiamins einerseits und der Dibromlaevulinsäure andererseits zu untersuchen.

Verhalten der Dibrombrenztraubensäure gegen Hydroxylamin.

1 Mol. Dibrombrenztraubensäure wurde mit 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin in wässeriger Lösung zusammengebracht und bis zur alkalischen Reaction Sodalösung zugegeben. Nachdem man auf dem Wasserbade einige Zeit gelinde erwärmt, wurde mit Schwefelsäure ange-

säuert und nun entweder mit kochendem Aether extrahirt oder vollständig zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Aceton aufgenommen. In beiden Fällen hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels ein syrupförmiger Rückstand, der jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Derselbe ist bromhaltig und scheint analog der aus der Brenztraubensäure entstehenden Isonitrosopropionsäure[1]) gebildet zu sein.

$$\begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ CNOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Die Substanz zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie diese. Eine Analyse wurde von derselben nicht vorgenommen.

Verhalten der Dibrombrenztraubensäure gegen o-Toluylendiamin.

1 Mol. o-Toluylendiamin wurde in heissem Wasser gelöst und mit einer wässerigen Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Dibrombrenztraubensäure gekocht (ein geringer Ueberschuss an Säure ist förderlich). Es fällt sofort ein gelbbraunes Produkt aus. Dieses wurde abfiltrirt, getrocknet und verschiedene Male aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Auf solche Weise wurde es fast vollständig farblos erhalten. Es ist an der Luft sehr beständig. Eine Probe ergab die Anwesenheit von Brom.

---

[1]) V. Meyer Ber. XV 1527.

Auf 230° erhitzt färbt es sich dunkler und schmilzt unter Zersetzung von 235—237° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers gab folgende Zahlen.

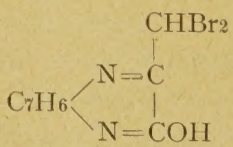
0,1452 gr Substanz gaben
0,1937 gr CO_2 und 0,0318 gr H_2O.

0,1546 gr Substanz gaben
11,6 cc Stickstoff bei 23° C. und 763 mm Druck.

0,2102 gr Substanz gaben
0,2370 gr Bromsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2OBr_2$	Gefunden
C	36,14	36,38%
H	2,41	2,41 „
N	8,43	8,44 „
Br	48,19	47,97 „

Der Körper ist somit nach der von Hinsberg[1]) beobachteten Reaction gebildet und als Dibrommethyloxytoluchinoxalin



aufzufassen und vollständig analog dem aus Brenztraubensäure gebildeten Produkt zusammengesetzt. In heissem Wasser ist die Substanz kaum löslich, wenig in kaltem Alkohol; leicht löst sie sich in kochendem Alkohol, in

[1]) Ber. XVII. 322.

Aether, Eisessig, Chloroform und Aceton. In kalter Natronlauge kaum löslich, löst sie sich in heisser mit gelblicher Farbe auf. Ebenso verhält sie sich gegen Kalilauge und Ammoniak. In kalter rauchender Salzsäure löst sie sich ziemlich leicht mit gelblicher Farbe. Von verdünnter Salpetersäure wird sie wenig angegriffen; in konzentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelrother Farbe auf und fällt auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus.

Verhalten von Phenylhydrazin zur Dibromlaevulinsäure.

Zum Schluss wurde noch das Verhalten der Dibromlaevulinsäure zu Phenylhydrazin untersucht.

10 gr Dibromlaevulinsäure wurde in heissem Wasser gelöst und nach Abkühlen der Lösung mit einer Lösung von 10 gr salzsaurem Phenylhydrazin unter Zugabe von ebensoviel essigsaurem Natron zusammengebracht. Es fiel sofort ein schön gelb gefärbter Körper aus. Dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Es zeigte sich jedoch, dass sich derselbe an der Luft sehr leicht verändert und dunkler wird. Die Versuche, ihn krystallisirt zu erhalten, führten sämmtlich nicht zum Ziel. Es gelang nicht, ihn aus Alkohol, Chloroform, Aether oder heissem Benzol, in welchen Mitteln er löslich ist, rein abzuscheiden. Sein Anhydrid reinzuerhalten, misslang auch. Das Barium- und Calciumsalz konnten wegen ihrer schweren Löslichkeit ebenfalls nicht gereinigt werden. Die Constitution wurde in Folge dessen von der Substanz nicht ermittelt, jedoch constatirt, dass dieselbe nicht analog dem Brom-

brenztraubensäureprodukt gebildet, sondern bromhaltig ist und wahrscheinlich nur ein Phenylhydrazinrest den Ketonsauerstoff vertreten hat.

Mit p-Tolylhydrazin entsteht ein ähnliches Produkt. Dasselbe ist ebenfalls sehr unbeständig und färbt sich an der Luft rasch braun.